

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL — FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de chimie physique. — Prof. A. BERTHOUD

RELATION

ENTRE

LA CINÉTIQUE ET L'ÉQUILIBRE CHIMIQUES

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Daniel PORRET

Chimiste diplômé de l'Université
Licencié ès sciences physiques
Assistant au laboratoire de chimie



PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1933.

RELATION

ENTRE

LA CINÉTIQUE ET L'ÉQUILIBRE CHIMIQUES

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Daniel PORRET

Chimiste diplômé de l'Université
Licencié ès sciences physiques
Assistant au laboratoire de chimie



PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1933

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs A. Berthoud et H. Rivier, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHÂTEL, le 10 février 1933.

Le doyen :

L.-GUSTAVE DU PASQUIER



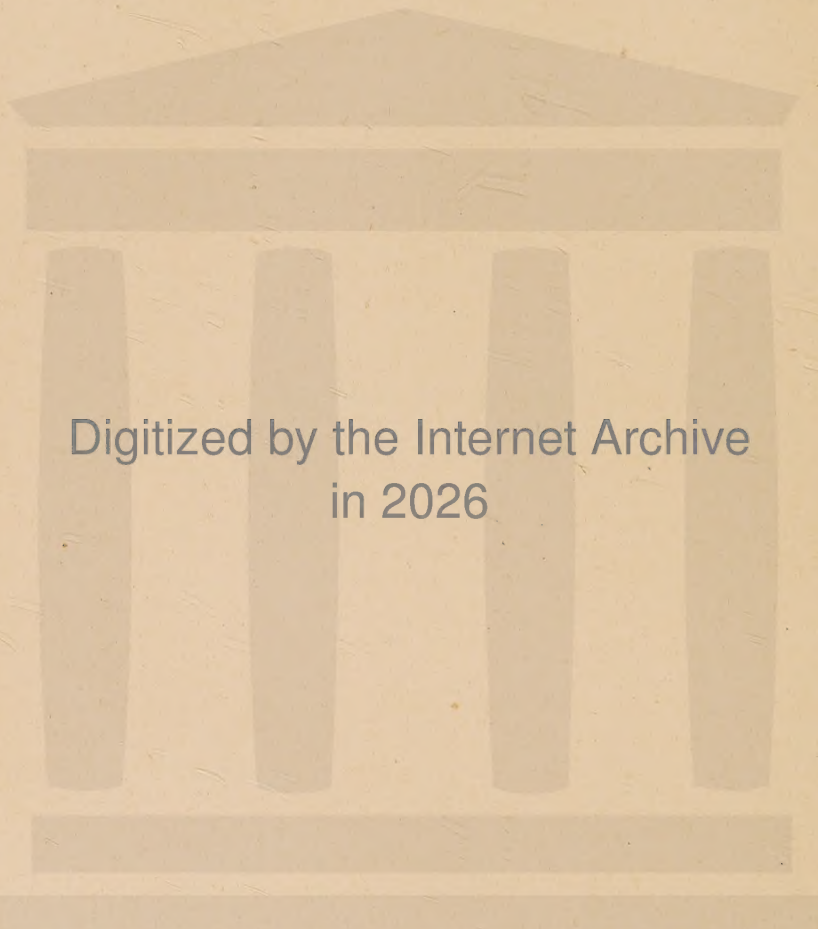
Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie physique de l'Université de Neuchâtel.

Je tiens à exprimer ici mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur A. BERTHOUD pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et les nombreux conseils qu'il m'a donnés.

D. PORRET

Neuchâtel, le 10 février 1933.

A MES CHERS PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555014_0023

RELATION ENTRE LA CINÉTIQUE ET L'ÉQUILIBRE CHIMIQUES

INTRODUCTION

En général, une réaction réversible s'effectue jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint et cet équilibre peut être atteint dans les deux sens. Toutefois, selon quelques auteurs, les choses ne se passeraient pas toujours ainsi.

A la fin du siècle passé, DUHEM ⁽¹⁾ et ses collaborateurs ont signalé plusieurs réactions qui s'effectuent tout d'abord normalement, puis se ralentissent plus rapidement que la loi d'action de masse ne le fait prévoir et finissent par s'arrêter avant qu'un véritable état d'équilibre soit atteint. Ces systèmes sont alors en états de « faux équilibres ».

DUHEM a ainsi été amené à formuler une hypothèse qui rapproche les systèmes chimiques des systèmes mécaniques dans lesquels interviennent des frottements. Toute réaction chimique serait soumise à des forces passives de la nature des frottements et qui peuvent l'arrêter complètement avant que l'équilibre soit atteint. D'après DUHEM, les faux équilibres ne seraient pas exceptionnels ; ils se produiraient, au contraire, dans la généralité des cas, mais ils seraient ordinairement si voisins des états d'équilibre vrais qu'il est impossible de les en distinguer. Selon cette hypothèse, un état d'équilibre serait un état statique, dans lequel aucune réaction ne s'effectue, contrairement à la conception classique suivant laquelle un équilibre résulte de deux réactions inverses ayant des vitesses égales.

Toutefois, une étude plus complète des faits n'a pas confirmé les idées de DUHEM. Il a été constaté dans plusieurs cas que la réaction se ralentit effectivement de manière inattendue quand on se rapproche de l'équilibre, mais sans s'arrêter complètement et, d'autre part, que le ralentissement est imputable à des actions secondaires de nature catalytique. Et ainsi, bien que tous les faits observés n'aient pas été complètement élucidés, la plupart des physico-chimistes ne pensent plus aujourd'hui que les phénomènes dits de faux équilibres soient en contradiction avec les principes fondamentaux de la dynamique et de la statique chimiques.

Dans ces dernières années E. BAUR ⁽²⁾ et ses collaborateurs ont attiré

⁽¹⁾ *Thermodynamique et chimie*, Paris (1902).

⁽²⁾ Activation et structure des molécules, *Réunion internationale de chimie physique*, Paris, octobre 1928.

l'attention sur une autre anomalie que présenteraient certaines réactions et qui, d'ailleurs, n'est pas sans rapport avec les faux équilibres.

Soit une réaction réversible quelconque s'effectuant en milieu homogène :



D'après la loi d'action de masse, on peut s'attendre à ce que la vitesse de la réaction qui est positive ou négative suivant que la réaction s'effectue dans un sens ou dans l'autre, soit exprimée par la relation :

$$v = k_1[(A)(B) \dots - K(L)(M) \dots] = k\Delta.$$

D'après cette formule, les variations de v en fonction de la grandeur Δ que BAUR a appelé *l'éloignement de l'équilibre*, sont représentées par une droite (fig. 1). C'est effectivement ce qu'on observe dans un grand nombre de réactions

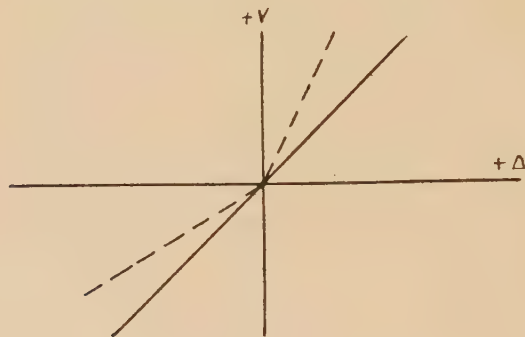


Fig. 1.

réversibles. Il arrive parfois aussi et nous en verrons un exemple dans la suite, qu'on obtienne non une droite, mais une courbe. Cela n'est pas surprenant, car la fonction qui lie la vitesse d'une réaction aux concentrations, dépend du mécanisme de la réaction. La vitesse n'est donc pas toujours proportionnelle aux concentrations des substances réagissantes, comme nous l'avons admis dans la formule précédente. Il n'y a rien là qui soit contraire à la théorie et si bien souvent une explication précise de la marche d'une réaction ne peut être donnée, c'est simplement parce que nous n'en connaissons pas le mécanisme, ni tous les facteurs qui influent sur la vitesse. Mais, selon BAUR, il arrive que la ligne qui représente les variations de v en fonction de Δ présente un brusque changement de direction à l'origine, c'est-à-dire au point qui correspond à l'équilibre (fig. 1, trait pointillé).

Les réactions qui, selon BAUR, présentent ce caractère sont les suivantes :

1. La synthèse, en solution aqueuse, du phloroglucinate de potassium à partir de la phloroglucine et du bicarbonate, et la réaction inverse.

Selon PIAZZA ⁽¹⁾ qui a étudié ces deux réactions, la décomposition se fait, comparativement à la synthèse, plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. Toutefois, WIDMER ⁽²⁾ a montré que la méthode appliquée par PIAZZA, dans ses mesures, conduit à des résultats erronés et il est arrivé à la conclusion que c'est, au contraire, la synthèse qui est trop rapide. La différence est d'ailleurs très peu marquée.

2. L'isomérisation réversible des deux dibromures de tolane, étudiée très sommairement par WISLICENUS ⁽³⁾ qui a attribué l'anomalie à des impuretés agissant comme catalyseurs.

3. L'isomérisation des deux hexachlorocyclopenténones.

4. L'isomérisation réversible des deux bromures d'isobutyle.

5. La synthèse du pyrogallolcarbonate de potassium à partir du bicarbonate et du pyrogallol, et la réaction inverse.

La première idée qui vient à l'esprit est que les anomalies observées sont dues à des impuretés agissant comme catalyseurs. Si on considère, par exemple, une isomérisation réversible :



il suffirait évidemment pour que la transformation $A \rightarrow B$ soit trop rapide que le corps A contienne un catalyseur positif ou le corps B un catalyseur négatif. Toutefois, d'après BAUR, cette explication doit être exclue et les faits observés indiqueraient que les conceptions fondamentales de la mécanique chimique doivent être révisées. En raison de l'importance des principes ainsi mis en question, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude expérimentale de quelques-unes des réactions considérées comme anormales. Notre choix s'est porté sur les trois dernières réactions que nous venons d'énumérer.

⁽¹⁾ *Z. Phys. Chem.*, **93**, 183 (1918).

⁽²⁾ *Z. Phys. Chem.*, **140**, 161 (1928).

⁽³⁾ *Dekanatschrift*, Leipzig (1890) ((d'après KÜSTER, *Z. Phys. Chem.*, **18**, 161 (1895)).

PREMIÈRE PARTIE

ISOMÉRISATION DES BROMURES D'ISOBUTYLE

Les données sur lesquelles BAUR s'est basé pour considérer l'isomérisation des bromures d'isobutyle :



comme une réaction anormale sont tirées d'un travail effectué dans son laboratoire par DIENGER (1). Ces mesures ont été faites de la manière suivante.

Un poids connu de l'un des deux bromures était chauffé dans un récipient scellé de volume déterminé et suffisant pour que toute la substance passe à l'état de vapeur. Après un temps convenable, le récipient était refroidi et le bromure tertiaire dosé. Pour cette opération, DIENGER utilisait le fait que le bromure primaire reste inaltéré en présence d'eau, tandis que le bromure tertiaire s'hydrolyse rapidement en donnant de l'alcool butylique tertiaire et de l'acide bromhydrique qui peut être titré par la méthode de VOLHARD.

DIENGER a conclu de ses résultats que, si on part du bromure primaire, la réaction s'effectue conformément aux lois de la cinétique chimique, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Quand on part, au contraire, du bromure tertiaire, la réaction est beaucoup plus lente que la théorie ne le fait prévoir ; en outre, elle se ralentit de manière anormale et finit par s'arrêter avant que l'équilibre soit atteint. Dans le premier cas, c'est-à-dire quand on est parti du bromure tertiaire, le mélange final, aux températures de 205°, 232° et 240°, contient 90 % environ de ce bromure ; tandis que dans le second cas, il en contient seulement 70 % environ à 205°, 80 % à 232° et 85 % à 240°. D'après DIENGER, ce sont ces derniers nombres qui correspondent à l'équilibre vrai. Cette opinion est basée essentiellement sur le fait que, dans cette hypothèse, la transformation du bromure primaire en bromure tertiaire semble s'effectuer normalement, c'est-à-dire que la somme $k_1 + k_2$ des coefficients de vitesse des deux réactions inverses reste constante pendant toute la durée de la transformation, tandis que, dans la réaction inverse, cette somme décroît rapidement et tend vers zéro.

Toutefois, en chauffant à 205° ou à 232° un mélange des deux bromures contenant au plus 83 % de bromure tertiaire, DIENGER a fait une constatation

(1) *Z. Phys. Chem.*, **136**, 93 (1928).

qui semble contredire son hypothèse. Il a observé, en effet, que la quantité de bromure tertiaire va en croissant et finit dans la plupart des expériences, par dépasser celle qui, selon DIENGER, correspond à l'équilibre. C'est ainsi, par exemple, qu'en partant d'un mélange contenant 83 % de bromure tertiaire, il obtenait finalement, à 205° comme à 232°, 90 % de ce bromure. Nous verrons plus loin comment l'auteur a cherché à expliquer ce résultat inattendu.

L'étude de l'isomérisation des bromures d'isobutyle se complique du fait qu'à température élevée, les deux bromures se dissocient partiellement en isobutylène et en acide bromhydrique qui se recombinent quand on refroidit. DIENGER a fait abstraction de ce phénomène, bien que le degré de dissociation des deux bromures atteignit 50 % dans les conditions où il opérait. Il en résulte que ses analyses ne donnent pas les quantités de bromure tertiaire existant dans le mélange gazeux, à la température de l'expérience, mais celles que le mélange contient après refroidissement à la température ordinaire. Ainsi, toutes les conclusions que DIENGER a tirées de ses mesures se trouvent faussées.

Notre intention première était de refaire une étude expérimentale complète du phénomène, mais nous avons constaté, dans la bibliographie, qu'il a déjà été l'objet de recherches nombreuses, que déjà avant DIENGER des observations semblables aux siennes avaient été faites par plusieurs expérimentateurs ⁽¹⁾ et que l'un d'eux, BRUNEL, qui a étudié très soigneusement la réaction qui nous occupe, a mis en évidence des faits qui semblent fournir une explication de ses caractères anormaux. Ces travaux ont aussi révélé, dans l'étude du phénomène, des difficultés spéciales dues à la dissociation que subissent les deux bromures à haute température. Il était donc à prévoir que les recherches projetées n'apporteraient rien d'essentiellement nouveau. Nous avons donc renoncé à cette étude et nous nous sommes bornés à quelques mesures faites pour élucider une question spéciale.

Nous ne nous arrêterons pas aux travaux qui ont précédé ceux de BRUNEL et dans lesquels, comme nous l'avons dit, se trouvent déjà presque toutes les observations faites par DIENGER. Quant aux recherches de BRUNEL, ce qui nous intéresse spécialement, c'est qu'elles ont mis hors de doute des actions catalytiques dans la dissociation des bromures ainsi que dans leur formation à partir de l'isobutylène et de l'acide bromhydrique. Tandis que ROOZEBOOM, ainsi que MICHAEL et ZEIDLER, ont cru constater que l'union de ces deux gaz ne donne jamais que du bromure tertiaire, BRUNEL a montré que, suivant les conditions dans lesquelles on opère, il peut se former des quantités très notables de bromure primaire. BRUNEL a constaté, par exemple, qu'à la température

⁽¹⁾ ELTEKOFF, *Ber.*, **6**, 1258 (1873) et *Ber.*, **8**, 1844 (1875). — ROOZEBOOM, *Ber.*, **14**, 2396 (1881). — MENTSCHUTKIN et KONOWALOW, *Ber.*, **17**, 1361 (1884). — MEYER et POND, *Ber.*, **18**, 1623 (1885). — KONOWALOW, *Ber.*, **18**, 2808 et *Z. Phys. Chem.*, **18**, 163 (1887) et **19**, 6 (1888). — ZELINSKY et ZELIKOW, *Ber.*, **37**, 1374 (1904). — FAWORSKY, *Liebigs Ann.*, **354**, 326 (1907). — MICHAEL et LEUPOLD, *Liebigs Ann.*, **379**, 263 (1910). — MICHAEL et ZEIDLER, *Liebigs Ann.*, **393**, 81 (1912). — MICHAEL, SCHARF et VOGT, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 653 (1916). — BRUNEL, *Ber.*, **44**, 1000 (1911), *Liebigs Ann.*, **384**, 245 (1911) et *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1978 (1917).

de 125°, l'union des deux gaz est complète après quelques heures et que, si le flacon dans lequel on opère a été lavé à l'acide chromique, il se forme environ 50 % de bromure primaire, tandis qu'il ne s'en forme que 22 % quand le flacon a été lavé à l'éther. Dans des expériences faites avec un flacon contenant des morceaux de verre ou de gomme, il ne se formait que du bromure tertiaire.

BRUNEL a fait aussi des expériences analogues à celles de DIENGER, en vue de déterminer la constante d'équilibre entre les deux bromures. Ses mesures n'ont pas donné des résultats concordants. Dans les expériences faites en partant du bromure tertiaire, la quantité de ce bromure, dans l'état final, était, en général, voisine de 91 %, tandis qu'elle variait de 78 à 91 % quand on partait du bromure primaire.

Ces écarts ne sont pas très surprenants. Nous venons de voir, en effet, qu'un faible changement dans les conditions expérimentales suffit pour modifier profondément la proportion dans laquelle les deux bromures se forment par union de l'acide bromhydrique et de l'isobutylène. Il a y donc lieu de penser avec BRUNEL que les résultats discordants n'indiquent pas des différences de la composition des mélanges gazeux qui ont été longtemps chauffés, mais sont imputables à la formation de quantités variables de bromure tertiaire pendant le refroidissement. Ainsi s'expliquent aussi, selon toute vraisemblance, les résultats de DIENGER, très semblables à ceux de BRUNEL. Toutes ces observations signifieraient simplement que la quantité de bromure tertiaire qui se forme dans le refroidissement est, en général, beaucoup plus faible quand on est parti du bromure primaire que lorsqu'on est parti du bromure tertiaire.

Cette manière de voir permet aussi de comprendre les résultats inattendus obtenus par DIENGER en chauffant un mélange des deux bromures. Selon cet auteur, la concentration du bromure tertiaire, dans ses expériences, finit réellement, et non pas seulement en apparence, par dépasser la valeur qui, selon lui, correspond à l'équilibre. Cela se produirait de la manière suivante. Le bromure tertiaire ayant un point d'ébullition (72°) moins élevé que celui du primaire (91°) se vaporise plus rapidement que ce dernier quand on chauffe leur mélange. Il en résulte que le mélange gazeux n'est pas homogène. Dans la partie supérieure du récipient, où il y a beaucoup de bromure tertiaire, il ne se produit pas de réaction, car ce bromure ne se transforme qu'avec une extrême lenteur. Dans la partie inférieure, où il y a un excès de bromure primaire, celui-ci se transforme, au contraire, en bromure tertiaire et, par conséquent, dans l'ensemble du système, la proportion de ce dernier se trouve accrue.

A première vue, cette interprétation paraît peu probable. Quand quelques gouttes (environ 0,3 gr.) d'un mélange de deux liquides, dont les points d'ébullition sont voisins, sont chauffées brusquement à une température qui dépasse de plus de 100° ces points d'ébullition, la vaporisation se produit très rapidement et il n'est pas vraisemblable qu'un fractionnement bien sensible se produise dans ces conditions. En outre, la vaporisation doit donner lieu à des courants de convection qui brassent tout le mélange gazeux.

Pour trancher la question, les expériences de DIENGER ont été répétées

en modifiant les conditions dans lesquelles le mélange des deux bromures était porté à la température de l'expérience.

Les deux bromures ont été préparés, d'après FOURNIER ⁽¹⁾, par action de l'acide bromhydrique gazeux sur les alcools correspondants. Ils ont été purifiés par distillation sous la pression ordinaire, puis sous pression réduite.

Les mélanges avec lesquels nous avons opéré contenaient environ 70 % de bromure tertiaire, soit à peu près la quantité qui, selon DIENGER, correspond à l'équilibre à 205°. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

N°.	Temps de chauffe	Poids du mélange en gr.	Volume du ballon en cm ³	% de bromure tertiaire	
				Début	Fin
1	30	0,2746	90,5	72	91,5
2	60	0,3200	92,0	72	86,0
3	30	0,4750	91,0	68	91,8
4	80	0,3367	89,6	68	91,0
5	120	0,2870	91,8	68	84,6
6	240	0,2706	92,5	72	81,2
7	60	0,3724	90,6	72	91,4
8	80	0,3254	91,5	72	87,1
9	—	0,3197	90,0	72	73,0
10	120-30	0,3393	90,0	0	68,7
11	180-30	0,3589	93,0	0	61,1

Dans les expériences 1 et 2, le petit ballon en verre de pyrex contenant le mélange des deux bromures a été chauffé, comme le faisait DIENGER, sans précautions spéciales, en le plongeant dans la vapeur de nitrobenzène (210°). Comme dans les expériences de DIENGER, il s'est produit un accroissement de la concentration du bromure tertiaire.

Dans les essais 3, 4, 5 et 6, le liquide a été répandu sur toute la surface du ballon, avant de le chauffer, puis le ballon a été introduit dans la vapeur de nitrobenzène en l'agitant. On devait ainsi éviter l'hétérogénéité dans le mélange gazeux à laquelle DIENGER attribue l'accroissement de la concentration du bromure tertiaire. Cependant, cet accroissement a été observé, dans ces conditions, comme lorsque le ballon était chauffé sans précautions.

Dans les expériences 7 et 8, l'évaporation du mélange des bromures a été faite à 98°7, en plongeant le ballon dans de l'eau bouillante et en agitant. Le ballon a ensuite été introduit rapidement dans la vapeur du nitrobenzène. Dans ces conditions, le mélange gazeux est évidemment homogène pendant qu'on le chauffe au-dessus de 100° et, cependant, ici encore, on observe un accroissement de la quantité de bromure tertiaire, comme quand on chauffe sans précautions.

⁽¹⁾ Bull. Soc. Chim., [3], 35, 623 (1906).

L'expérience 9, dans laquelle le ballon n'a été chauffé qu'à $98^{\circ},7$, dans de la vapeur d'eau, montre que l'accroissement de la concentration du bromure tertiaire, dans les expériences 7 et 8, ne s'est pas produit pendant l'évaporation du mélange des deux bromures.

Les expériences 10 et 11 ont été faites avec du bromure primaire qui a été chauffé à 210° pendant 3 heures, temps suffisant, selon DIENGER, pour que l'équilibre s'établisse. Le ballon a ensuite été refroidi, maintenu à la température ordinaire pendant une dizaine de minutes, de manière que les bromures se liquéfient, puis chauffé de nouveau à 210° , pendant 30 minutes et enfin refroidi pour doser le bromure tertiaire. On voit que, dans ces conditions, on n'obtient que 61 à 68 % de ce bromure, soit à peu près la quantité qui, selon DIENGER, correspond à l'équilibre.

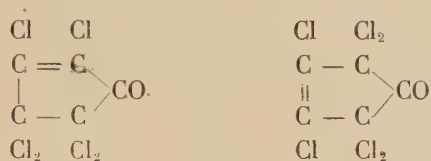
Tous ces résultats rendent l'interprétation de DIENGER insoutenable et viennent à l'appui des idées de BRUNEL. Pour rendre compte de ces faits, on peut admettre que le bromure tertiaire préparé dans les conditions ordinaires et même soigneusement purifié, contient une impureté qui agit comme catalyseur dans la formation de ce bromure à partir de l'isobutylène et de l'acide bromhydrique. On remarquera, à ce sujet, que dans les expériences faites par DIENGER avec un mélange des deux bromures, la quantité de bromure tertiaire trouvée dans l'analyse est d'autant plus grande que la quantité initiale de ce bromure est plus élevée. Ce catalyseur ne se trouve pas dans le bromure primaire et ne se forme pas (ou seulement en petite quantité) quand ce bromure se transforme en bromure tertiaire à une température de peu supérieure à 200° . C'est ce qu'indiquent les expériences 10, et 11 et plus généralement, les mesures relatives à l'équilibre des bromures, faites par DIENGER ou d'autres auteurs, en partant du bromure primaire.

Résumé. — Les résultats de DIENGER qui semblent indiquer que l'isomérisation réversible des bromures d'isobutyle est une réaction anormale qui met en défaut les principes fondamentaux de la cinétique chimique ont été exposés et discutés. Les travaux de BRUNEL et nos propres expériences, conduisent à la conclusion que les résultats des analyses de DIENGER n'ont pas la signification qu'il leur a attribuée et que les faux équilibres qu'il a cru observer ne sont pas réels. Les anomalies qu'il a observées, ainsi que d'autres auteurs, sont imputables, selon une idée déjà émise par BRUNEL, à des actions catalytiques qui s'exercent dans la formation du bromure tertiaire à partir de l'isobutylène et de l'acide bromhydrique. Il est probable qu'une telle action est exercée par une impureté contenue ordinairement dans le bromure tertiaire et qui accélère sa formation à partir de l'isobutylène et de l'acide bromhydrique.

DEUXIÈME PARTIE

TRANSFORMATION RÉVERSIBLE DE LA β -HEXACHLOROCYCLOPENTÉNONE EN γ -HEXACHLOROCYCLOPENTÉNONE

Il existe deux hexachlorocyclopenténones auxquelles on attribue les constitutions représentées par les formules :



En fait, on ne sait pas auquel des deux isomères s'applique la première formule et auquel s'applique la seconde. Par conséquent, sans faire aucune hypothèse à ce sujet, nous appellerons, comme l'a fait KÜSTER ⁽¹⁾, forme β , celle dont le point de fusion est le plus bas (28°) et forme γ , celle qui a le point de fusion le plus élevé (92°).

Les deux isomères, à l'état fondu, se mélangent en toutes proportions et, à température élevée, se transforment l'un en l'autre. Selon KÜSTER qui a opéré à 210° et à 237°, l'équilibre peut être atteint dans les deux sens. D'autre part, l'expression $0,43 (k_1 + k_2)$ donnée par la formule des réactions monomoléculaires réversibles et dans laquelle k_1 et k_2 représentent les coefficients de vitesse des deux réactions inverses, reste constante (0,55 à 210°), lorsqu'on part de la cétone β , tandis qu'au contraire, cette expression croît considérablement au cours de la réaction, si on part de la cétone γ (de 0,043 à 0,183 à 210°). La courbe des variations de la vitesse en fonction de l'éloignement de l'équilibre Δ présenterait donc un brusque changement de direction à l'origine (fig. 1, trait pointillé).

Nous avons cherché à déterminer les causes de cette anomalie.

Préparation et purification de la β -hexachlorocyclopenténone — Ce corps a été préparé à partir de la pyrocatéchine par une méthode décrite par KÜSTER. Les opérations sont les suivantes :

⁽¹⁾ Z. Phys. Chem., **18**, 162 (1895).

On fait agir du chlore, à 60°, sur de la pyrocatéchine dissoute dans de l'acide acétique glacial, puis on ajoute de l'eau qui précipite l'hydrate d'hexachloro-orthoquinone. Après essorage et lavage, on dissout ce corps dans une solution de carbonate de sodium 10 %, on filtre et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré qui précipite l'acide hexachlorocyclopenténoxy-carbonique. Ce corps dissous dans le moins possible d'acide acétique glacial est ensuite oxydé au moyen d'une solution de bichromate de potassium 10 %. La β -hexachlorocyclopenténone se sépare alors sous forme d'une huile brune.

Un soin particulier a été apporté à la purification de ce produit qui a, tout d'abord, été distillé à la vapeur d'eau, séparé de l'eau au moyen d'un entonnoir à robinet, séché dans un dessiccateur avec du chlorure de calcium et enfin distillé trois fois dans le vide. Dans chacune des distillations, on éliminait la première fraction et un résidu restait dans le ballon. La substance primitivement brune devient plus claire à chaque opération. Le produit final, refroidi dans un mélange réfrigérant, se prend en une masse cristalline parfaitement blanche. Le rendement, calculé à partir de la pyrocatéchine était de 36 %.

Des dosages effectués par la méthode qui sera décrite plus loin, ont montré que la substance ainsi purifiée contenait 0,7 % d'impuretés. Une nouvelle purification était donc nécessaire et a été réalisée par des cristallisations fractionnées. La substance fondue dans de l'eau tiède, était refroidie. Lorsque les quatre cinquièmes environ étaient solidifiés, on enlevait, par décantation, le liquide restant. Ces opérations ont été répétées trois fois de suite. La substance ainsi obtenue cristallise en totalité à une température tout à fait constante (28°).

Préparation de la γ -hexachlorocyclopenténone. — Cette préparation a été faite d'après la méthode de KÜSTER, en chauffant, au bain d'huile, la cétone β , pendant 7 heures, à légère ébullition. Par refroidissement, une partie de la cétone γ formée se solidifie. On la sépare du liquide au moyen d'un filtre en verre, on essore et on place le produit solide dans le vide où la cétone β qui adhère aux cristaux s'évapore. On obtient ainsi un produit tout à fait blanc. L'opération est répétée avec le résidu liquide. Les 50 % de la cétone β étaient ainsi transformés en cétone γ .

Méthode expérimentale. — Pour effectuer la réaction, la substance était introduite dans de petits tubes à essais qui, préalablement, avaient été lavés à l'acide chromique, puis à l'eau, séchés et enfin chauffés au rouge commençant sur un bunsen. Dans chaque tube on introduisait environ 0,5 gr. de cétone, en évitant que la substance vienne en contact avec la partie supérieure des tubes. Ceux-ci étaient ensuite étirés et scellés, puis suspendus dans un grand ballon à large col, contenant du nitrobenzène en ébullition (209°) ou du *p*-nitrotoluène (237°). Les tubes étaient retirés l'un après l'autre, à intervalles de temps convenables et refroidis à l'air. Pendant que la substance contenue dans un tube était encore liquide, la plus grande partie était versée dans un petit erlenmeyer exactement taré et pesée. On procédait ensuite au dosage de la cétone β .

La méthode employée pour ces dosages est, dans l'essentiel, empruntée

à KUSTER. Elle est basée sur le fait que la β -hexachlorocyclopenténone forme facilement avec l'aniline un composé $C_5Cl_5ONHC_6H_5$ presque insoluble dans l'alcool dilué, tandis que la cétone γ ne réagit pas et reste en solution. Ce dérivé de l'aniline n'est cependant pas complètement insoluble dans l'alcool dilué. Il est donc nécessaire d'apporter aux mesures une correction et d'effectuer les dosages toujours exactement dans les mêmes conditions. Nous donnons donc les détails de l'opération.

A la substance à analyser, contenue dans un petit erlenmeyer, on ajoute 5 cm³ d'une solution obtenue en ajoutant à 20 cm³ d'aniline de l'alcool à 94 %, jusqu'à ce que le volume soit de 100 cm³. Pour accélérer la réaction qui se fait lentement à froid, le mélange est chauffé à 50° environ, puis abandonné pendant une minute. On ajoute alors 2 cm³ d'eau, on agite jusqu'à ce que la cristallisation commence, puis on laisse reposer. Après dix minutes, la plus grande partie du composé $C_5Cl_5ONHC_6H_5$ s'est séparée en petites aiguilles et on ajoute encore 2 cm³ d'eau pour que la précipitation soit plus complète. Après une heure, on filtre dans un creuset en porcelaine à fond poreux qui a été taré. L'erlenmeyer dans lequel la précipitation a été faite est rincé cinq fois avec un centimètre cube d'un mélange à 47 % d'alcool et d'eau qui est ensuite versé sur le filtre. Après essorage, le creuset est placé dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium et dans lequel on fait le vide. La dessiccation est poursuivie jusqu'à poids constant. Elle exige de 4 à 5 heures pour un précipité de moins de 0,5 gr. et de 8 à 10 heures pour un précipité de 0,5 à 1 gramme.

Pour déterminer la correction relative à la solubilité du précipité, les opérations que nous venons de décrire ont été effectuées avec des quantités pesées de cétone β purifiée comme il a été dit plus haut. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau 2 :

TABLEAU 2

Poids de la prise d'essai	Anilide		Différences	Correct. d'après graphique	Poids anilide corrigé	Erreurs dans dosages
	calculée	pesée				
0,2082	0,2489	0,2279	0,0210	0,0208	0,2487	— 0,0002
0,2840	0,3397	0,3192	0,0205	0,0202	0,3394	— 0,0003
0,4000	0,4784	0,4587	0,0197	0,0192	0,4779	— 0,0005
0,6677	0,9181	0,9020	0,0161	0,0162	0,9182	+ 0,0001
0,4569	0,5463	0,5278	0,0185	0,0188	0,5466	+ 0,0003
0,8823	1,0552	1,0396	0,0156	0,0153	1,0549	— 0,0003
0,9617	1,1502	1,1355	0,0147	0,0147	1,1502	0,0000

On voit que les différences (colonne 4), entre les poids de $C_6Cl_5ONHC_6H_5$ calculés ou réellement obtenus, ne sont pas constantes, mais d'autant plus faibles que la quantité de ce corps est plus grande. Si, dans un système de coordonnées, on porte les poids du précipité en abscisses et les différences de la colonne en ordonnées, on obtient des points situés sensiblement sur une droite. Il est

donc facile de déterminer graphiquement la valeur de la correction (colonne 5) pour un poids donné du précipité. On voit (colonnes 6 et 7) qu'il n'y a jamais qu'un faible écart entre le poids du précipité ainsi corrigé et le poids théorique.

Il est probable que si les différences de la colonne 4 vont en décroissant lorsque le poids du précipité augmente, cela tient à ce que ce dernier entraîne un peu d'aniline qui n'est pas complètement éliminée par les lavages. Il est à remarquer que dans les mesures de KÜSTER, ces différences ne variant pas avec le poids du précipité, ce qui est dû, peut-être, à ce que la cétone β , avec laquelle il a opéré et qui n'avait pas été purifiée aussi soigneusement que la nôtre, contenait un peu de cétone γ .

Equilibre entre les deux cétones. — Les mesures relatives à cet équilibre ont été effectuées pour la plupart à 209°. Une mesure a été faite à 237°. Les résultats sont consignés dans le tableau 3. Ils montrent que l'équilibre peut être atteint dans les deux sens. A 209°, la constante d'équilibre :

$$K = \frac{\text{cétone } \beta}{\text{cétone } \gamma},$$

est égale à 1,64 ; à 237°, elle est égale à 1,54. KÜSTER avait obtenu 1,59 à 210° et 1,54 à 237°.

TABLEAU 3

Début		Equilibre	
% cétone β	% cétone γ	% cétone β	% cétone γ
Température : 209°			
100	—	38,0	62,0
100	—	37,7	62,3
100	—	37,9	62,1
100	—	37,7	62,3
—	100	37,7	62,3
—	100	37,8	62,2
—	100	38,1	61,9
21,6	78,4	37,6	62,4
		Moy. 37,8	Moy. 62,2
Température : 237°			
1,00	—	39,3	60,7

Vitesse de réaction. — Représentons par k_1 le coefficient de vitesse de la réaction cétone $\beta \rightarrow$ cétone γ , par k_2 celui de la réaction inverse et par x la fraction de la cétone qui s'est transformée au temps t . Si on est parti de la cétone β , la vitesse de la réaction, à ce moment, est donnée par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = v_1 - v_2 = k_1(1 - x) - k_2x,$$

tandis que si on est parti de la cétone γ , on a

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1 - x) - k_1x.$$

Ces formules donnent, par intégration, la même égalité :

$$(1) \quad 0,43(k_1 + k_2) = \frac{1}{t} \log \frac{x_\infty}{x_\infty - x}.$$

mais x et x_∞ n'ont pas la même signification suivant qu'on part de la cétone β ou de la cétone γ . Dans le premier cas, x et x_∞ représentent les quantités de cétone γ qui se sont formées après le temps t ou quand l'équilibre est atteint, tandis que, dans le second, ils représentent les quantités de cétone β .

Les valeurs de $0,43(k_1 + k_2)$ qui sont données dans les tableaux suivants ont été calculées au moyen de la formule (1).

Vitesse de transformation de la cétone β . — Plusieurs séries de mesures ont été faites avec la cétone β préparée et purifiée comme il a été dit précédemment. Dans le tableau 4 où les résultats obtenus sont réunis, on voit que le

TABLEAU 4

Temps (heures)	x (cétone γ)	$0,43(k_1 + k_2)$	Temps (heures)	x (cétone γ)	$0,43(k_1 + k_2)$
I			III (suite)		
2	0,017	0,0102	30	0,235	0,0144
7	0,053	0,0094	38,3	0,252	0,0125
13	0,089	0,0090	47,5	0,300	0,0144
II			57,5	0,311	0,0131
4,5	0,028	0,0074	71,5	0,339	0,0138
13,75	0,092	0,0088	95,5	0,375	—
20,5	0,167	0,0124	123	0,377	—
28	0,173	0,0095	150	0,379	—
38	0,240	0,0115	IV		
44	0,253	0,0109	5	0,050	0,0123
52	0,288	0,0119	10	0,093	0,0123
62,16	0,297	0,0108	16	0,119	0,0103
72	0,325	0,0118	23	0,177	0,0115
86,16	0,353	0,0135	31	0,212	0,0109
91,25	0,358	0,0139	39	0,235	0,0108
98,75	0,373	—	47	0,265	0,0112
132	0,379	—	59	0,301	0,0117
152	0,377	—	72	0,339	0,0137
III			83	0,349	0,0134
6	0,052	0,0107	197	0,376	—
8,2	0,053	0,0080	20	0,376	—
11	0,079	0,0093	V		
14,75	0,107	0,0098	10	0,079	0,0102
22,50	0,174	0,0119	24	0,199	0,0135
			48	0,285	0,0126

coefficient $0,43 (k_1 + k_2)$ croît au début de la réaction, au moins dans les séries 2 et 3, puis reste presque constant. Si on ne tient pas compte du début de la réaction, la valeur moyenne du terme $0,43 (k_1 + k_2)$ est voisine de 0,012.

La série 5 a été effectuée avec de la cétone β qui avait été distillée dans le vide seulement deux fois, au lieu de trois. On voit que les résultats concordent avec ceux des autres séries.

Les résultats des mesures faites à 237° sont consignés dans le tableau 5. Ici, de nouveau on remarque un accroissement de la vitesse dans le début de la réaction. On voit, en outre, qu'une élévation de température de 28° rend la réaction environ dix fois plus rapide.

TABLEAU 5

Temps (heures)	x (cétone γ)	$0,43 (k_1 + k_2)$
1	0,071	0,087
1,16	0,086	0,093
2	0,122	0,081
3	0,184	0,091
6	0,316	0,118
10	0,372	0,127
20	0,392	—
20	0,394	—

Il est à remarquer que d'après KÜSTER, le terme $0,43 (k_1 + k_2)$ serait égal à 0,055 à 209° et à 0,55 à 237° . La vitesse de la réaction était donc, dans ses expériences, 4,5 fois plus grande que dans les nôtres, à 209° comme à 237° . Il est vraisemblable que cette différence est due à un catalyseur contenu dans la cétone β avec laquelle KÜSTER a opéré et qu'il n'a pas purifié avec un très grand soin. Il est à remarquer, en effet, que la réaction est très sensible à des actions catalytiques. Il est arrivé parfois, qu'en scellant les tubes contenant la cétone β une petite quantité de ce corps, restée sur les parois, a été décomposée. La substance prenait alors, pendant la réaction une teinte jaune et la vitesse de la transformation était beaucoup plus grande que dans les tubes scellés dans de bonnes conditions. D'autre part, dans le début de nos recherches, des expériences ont été faites avec des tubes qui n'étaient pas traités comme il a été dit plus haut. Ils étaient lavés à l'alcool, puis à l'éther, puis séchés dans une étuve. Les résultats obtenus avec ces tubes ont été extrêmement irréguliers, ce que nous avons attribué à une action catalytique produite par un petit résidu qu'aurait laissé l'éther.

Vitesse de transformation et purification de la γ -hexachlorocyclopénone.

— Toutes ces mesures ont été faites à 209° . Des expériences ont été faites tout d'abord avec la cétone γ préparée comme il a été exposé plus haut. Les résultats obtenus, donnés dans le tableau 6 montrent que le terme $0,43 (k_1 + k_2)$ prend

ici une valeur beaucoup plus grande que dans la transformation de la cétone β . Il était donc à présumer que la cétone γ qui n'avait pas été spécialement purifiée contenait une impureté agissant comme catalyseur. Nous avons procédé à sa purification par cristallisations fractionnées. Dans la substance

TABLEAU 6

Temps	x (cétone β)	0,43 ($k_1 + k_2$)
8	0,434	0,0666
8	0,422	0,0616

fondue, on plongeait une éprouvette contenant de l'eau froide et sur laquelle des cristaux se formaient et adhéraient. Après solidification des quatre cinquièmes environ de la substance, l'éprouvette était retirée et la cétone γ était fondue à nouveau. Ces opérations ont été répétées successivement trois fois.

Les mesures faites avec la substance ainsi purifiée (produit 1), ont donné les résultats consignés dans le tableau 7. On voit que la purification a eu pour

TABLEAU 7

Temps	x (cétone β)	0,43 ($k_1 + k_2$)
8	0,160	0,0162
8	0,147	0,0146
13,45	0,303	0,0214
20	0,502	0,0357
20	0,511	0,0374
28	0,601	0,0525
63	0,627	—
70	0,619	—
70	0,622	—

effet de diminuer beaucoup la vitesse de la réaction. Cependant, le terme $0,43 (k_1 + k_2)$ est encore, dès le début, sensiblement plus élevé que dans la transformation de la cétone β et il croit fortement pendant la réaction.

Il eût été indiqué de pousser plus loin la purification de la cétone γ , mais notre provision était épuisée. Une nouvelle quantité de cette substance a été préparée et purifiée par cristallisations répétées. Comme on le voit dans le tableau 8, ce produit (produit II), se transforme avec une vitesse plus grande que le produit I. Cela pouvait provenir de ce que le produit II avait été pré-

TABLEAU 8

Temps	x (cétone β)	0,43 ($k_1 + k_2$)
5	0,286	0,0535
12	0,503	0,0582
22	0,609	—
28	0,615	—
46	0,623	—

paré à partir d'une cétone β non purifiée par distillation dans le vide. Nous avons donc distillé dans le vide notre cétone γ (produit II). Le produit de la distillation (produit III) a donné les résultats consignés dans le tableau 9. On voit que la distillation a eu pour effet de diminuer considérablement

TABLEAU 9

Temps	x (cétone β)	0,43 ($k_1 + k_2$)
14	0,176	0,0103
28	0,562	0,0131
44,5	0,580	0,0263

la vitesse de la réaction. Au début, l'expression $0,43 (k_1 + k_2)$ prend maintenant sensiblement la même valeur que dans la transformation de la cétone β , mais elle croît notablement pendant le cours de la réaction.

Ainsi, la transformation de la cétone γ est d'autant moins rapide qu'elle est plus pure. Lorsqu'elle a été purifiée comme la cétone β , par distillation dans le vide et par cristallisations répétées, elle donne pour $0,43 (k_1 + k_2)$ la même valeur que la cétone β .

Ces faits indiquent que la substance qui n'a pas été purifiée très soigneusement contient une impureté qui agit comme catalyseur et il est à présumer que c'est aussi à la formation d'un catalyseur qu'il faut attribuer l'accroissement du terme $0,43 (k_1 + k_2)$ qu'on observe toujours dans le cours de la transformation de la cétone γ .

Pour vérifier ces conclusions, des expériences ont été faites avec un mélange des deux cétones.

Une première série de mesures a été effectuée avec de la cétone γ (produit I ou produit II), mélangée avec un peu de cétone β pure. Si la première contient un catalyseur et non pas la seconde, l'addition de celle-ci a pour effet de diminuer la concentration du catalyseur et, par conséquent, de ralentir la transformation de la cétone γ . Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau 10.

TABLEAU 10

Temps	% cétone β		0,43 ($k_1 + k_2$)	Temps d'après graphique	0,43 ($k_1 + k_2$) avec cétone γ pure	Produit employé
	initial	final				
12	17,15	37,00	0,0210	7,7	0,0329	I
12	17,00	35,15	0,0186	7,2	0,0310	I
20	14,00	52,45	0,0352	15,0	0,0469	I
9,5	21,80	41,23	0,0305	5,2	0,0357	II
22	21,60	62,53	—	—	—	II

Les valeurs de 0,43 ($k_1 + k_2$) inscrites dans la colonne 4 ont été calculées au moyen de la formule :

$$(2) \quad 0,43(k_1 + k_2) = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{x_\infty - x_1}{x_\infty - x_2}.$$

Les nombres ainsi trouvés, ne sont pas directement comparables à ceux qui ont été obtenus avec la cétone γ pure et qui figurent dans les tableaux 7 et 8. Ces dernières valeurs qui vont en croissant à mesure que la réaction progresse, ont été calculées au moyen de la formule (1) et se rapportent, par conséquent, à la vitesse moyenne de la réaction, pendant tout le temps t , quand on part de la cétone γ pure. Pour déterminer la valeur de 0,43 ($k_1 + k_2$) pendant la phase de cette transformation ou le pour cent de cétone β croit de 17,15 à 37 % (comme dans l'expérience I du tableau 10), nous avons tout d'abord, en utilisant les données du tableau 7, tracé la courbe des variations de la concentration de la cétone β en fonction du temps. Cette courbe permet de déterminer le temps (7,7 heures), nécessaire pour que le % de cétone β passe de 17,15 à 37 % (lorsqu'on est parti de cétone γ pure). Ce temps étant connu, la valeur de 0,43 ($k_1 + k_2$) peut être calculée au moyen de la formule (2). C'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres inscrits dans la colonne 6 du tableau 10.

Comme il était attendu, l'addition de cétone β à la cétone γ a eu pour effet de diminuer la vitesse de transformation de celle-ci.

Une deuxième série d'expériences a été faite avec de la cétone β à laquelle on avait ajouté une certaine quantité du mélange obtenu en chauffant de la cétone γ (produits I ou II), jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Dans ces conditions, la réaction qui s'effectue est la transformation $\beta \rightarrow \gamma$. Les calculs ont été faits comme dans les expériences dont il vient d'être question. Les résultats sont donnés dans le tableau 11.

On voit que la vitesse de la réaction, comme on pouvait s'y attendre, a été fortement augmentée par l'addition du mélange des deux cétones. On remarquera qu'une accélération particulièrement grande a été produite par le mélange obtenu à partir de la préparation II de cétone γ . Cela est en accord avec le fait que le produit II se transforme plus rapidement en cétone β que le produit I (Tableaux 7 et 8).

TABLEAU 11

Temps	% cétone γ		0,43 ($k_1 + k_2$)	Temps d'après graphique	0,43 ($k_1 + k_2$) avec cétone β pure	Produit employé
	initial	final				
44	6,34	35,69	0,0262	66,5	0,0173	I
44	8,16	36,68	0,0333	80,0	0,0183	I
20	7,35	35,44	0,0555	66,0	0,0168	II

Ces faits mettent hors de doute que l'anomalie observée par KÜSTER est due à des actions catalytiques. Nous n'avons aucune indication sur la nature du ou des catalyseurs qui interviennent. KÜSTER a cru constater que l'humidité, l'air et l'acide chlorhydrique qui se forme parfois en petite quantité, agissent comme tels, mais nos observations ne semblent pas le confirmer.

Résumé. — La cinétique de l'isomérisation des deux hexachlorocyclopenténones a été étudiée en vue de chercher les causes de l'anomalie observée par KÜSTER.

L'état d'équilibre peut être atteint dans les deux sens et les valeurs obtenues pour la constante d'équilibre, à 209° et à 237°, concordent à peu près avec celles qui ont été obtenues par KÜSTER.

Les vitesses de transformation ont été trouvées beaucoup plus faibles que dans les expériences de KÜSTER. Cela tient, sans doute, à ce que les substances qu'il a employées n'étaient pas pures.

La cétone γ qui n'a pas été soigneusement purifiée se transforme plus rapidement que la théorie ne le fait prévoir. Cela est dû à la présence d'un catalyseur, car si la substance est purifiée plus soigneusement, la vitesse devient normale au début de la réaction.

Pendant le cours de la transformation de la cétone γ , la somme $k_1 + k_2$ des deux coefficients de vitesse va en croissant, ce qui doit être attribué à la formation d'un catalyseur.

La nature du ou des catalyseurs qui interviennent n'a pas été déterminée.

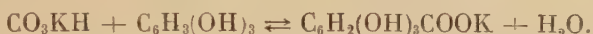
Ces résultats montrent qu'il n'y a aucune raison de penser que l'isomérisation des hexachlorocyclopenténones s'effectue contrairement aux principes classiques de la mécanique chimique.

TROISIÈME PARTIE

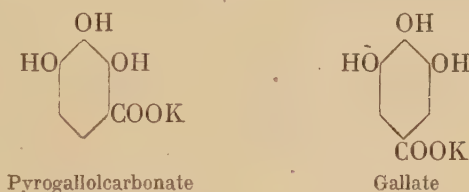
SYNTHÈSE ET DÉCOMPOSITION DU PYROGALLOLCARBONATE DE POTASSIUM

INTRODUCTION

Le bicarbonate de potassium et le pyrogallol, en solution aqueuse, réagissent d'après l'équation :



Dans cette réaction qui est réversible, on peut concevoir la formation de deux isomères :



D'après WIDMER ⁽¹⁾ qui a étudié le phénomène, les quantités de gallate qui prennent naissance sont négligeables. Mais la réaction présente des anomalies.

La constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Pyrogallol}][\text{CO}_3\text{KH}]}{[\text{Pyrogallolcarbonate}]}$$

prend à 95°, la même valeur 2,09, dans la synthèse et dans la décomposition du pyrogallolcarbonate. A 80°, au contraire, les valeurs de K obtenues dans la synthèse sont voisines de 2,6 (sauf deux valeurs égales à 1,88 et 2,23), tandis que dans la décomposition, elles sont plus faibles et discordantes (0,88 et 1,59). WIDMER en a conclu qu'à 80°, la décomposition s'arrête avant que l'équilibre soit atteint.

Cet auteur a aussi étudié la vitesse de la synthèse et celle de la décomposition. D'après ses mesures, le facteur k qui entre dans la formule :

$$v = k(\text{C}_{\text{CO}_3\text{KH}} \cdot \text{C}_{\text{Pyro.}} - \text{KC}_{\text{Pyro COOK}}) = k\Delta$$

⁽¹⁾ Z. Phys. Chem., **140**, 161 (1929).

et qui représente le coefficient de vitesse de la synthèse (abstraction faite de la réaction inverse), reste à 95° , à peu près constant pendant tout le cours de la réaction, mais, contrairement à ce qu'exige la théorie, il n'a pas la même valeur selon que la réaction s'effectue dans un sens ou dans l'autre. Il est beaucoup plus grand dans la synthèse du pyrogallolcarbonate que dans sa décomposition. Le rapport entre les deux valeurs est de 7,8. Les variations de la vitesse en fonction de Δ ne seraient donc pas exprimées par une droite, mais par une ligne brisée, ainsi que cela est représenté dans la figure 1 (trait pointillé). Nous nous sommes proposé de vérifier ces résultats et éventuellement d'en chercher les causes.

PARTIE EXPERIMENTALE

Substances employées. — Nous avons employé du pyrogallol « Kahlbaum, resublimé pour analyse » et du bicarbonate purissimum de la même maison.

L'acide pyrogallolcarbonique a été préparé d'après SCHIFF ⁽¹⁾ et d'après WIDMER ⁽²⁾ par action du bicarbonate sur le pyrogallol, à haute température et par acidification de la solution obtenue. Il se produit, pendant la réaction, un brunissement de la solution dû à l'action de l'oxygène sur le pyrogallol. Afin d'éviter ce brunissement, nous avons, pour préparer les solutions de pyrogallol et de bicarbonate, employé le dispositif et le procédé qui seront décrits plus loin, à propos de la préparation des solutions destinées aux mesures de la vitesse de synthèse du pyrogallolcarbonate. La solution ainsi préparée est chauffée à l'ébullition, puis, lorsque la réaction est terminée, elle est amenée par siphonage dans une solution d'acide chlorhydrique concentré. L'acide pyrogallolcarbonique se sépare immédiatement sous forme de gros flocons blancs. Il est essoré, lavé, recristallisé dans de l'eau, puis séché, tout d'abord dans le vide sur du chlorure de calcium et finalement à l'étuve à 135° , pendant quelques heures. Le produit ainsi obtenu est parfaitement blanc et ne contient plus d'eau de cristallisation. Le rendement est de 40 %.

Préparation des solutions à étudier. — Nous avons, dans nos mesures, appliqué la méthode de WIDMER à laquelle nous avons cependant apporté différentes modifications.

La préparation des solutions de pyrogallol et de bicarbonate destinées aux mesures relatives à la synthèse du pyrogallolcarbonate se faisait dans un ballon jaugé dans lequel aboutissaient quatre tubes de verre. L'un d'eux était relié à un appareil à gaz carbonique, le deuxième à une trompe, le troisième servait à introduire une solution de bicarbonate et le quatrième permettait d'extraire du ballon la solution ainsi préparée.

Après introduction dans le ballon d'un poids connu de pyrogallol, on faisait le vide, puis on laissait entrer du gaz carbonique fourni par un appareil soigneu-

⁽¹⁾ *Liebig's Ann.*, **245**, 37 (1888).

⁽²⁾ *Loc. cit.*

sement purgé d'air. Après avoir fait le vide une seconde fois, on laissait rentrer à nouveau du gaz carbonique. Ce lavage était répété cinq ou six fois. Le ballon était ensuite rempli, jusqu'au trait, d'une solution de bicarbonate de concentration convenable. On possédait ainsi les données nécessaires pour calculer la concentration du pyrogallol. Celle du bicarbonate était déterminée acidimétriquement, comme il sera dit plus tard.

On laissait ensuite la solution s'écouler dans des flacons à sceller remplis de gaz carbonique et dont le col avait été préalablement étiré. Ces flacons étaient scellés, puis placés dans un thermostat dont la température ne variait pas de plus de $0^{\circ},1$ au cours d'une série de mesures. Après un temps convenable, les flacons étaient retirés du thermostat, refroidis rapidement dans de l'eau. On procédait alors au dosage du bicarbonate non transformé ou du pyrogallolcarbonate, comme il sera indiqué dans la suite.

Les solutions préparées comme il vient d'être dit étaient incolores, mais elles se coloraient un peu pendant la réaction, dans le thermostat.

Dans les expériences relatives à la synthèse du pyrogallolcarbonate, il se forme souvent, quand la concentration de ce sel dépasse $0,1\ m$, un précipité cristallin, après refroidissement de la solution. Le pyrogallolcarbonate de potassium étant, d'après SENNHOFER et BÜCHNER ⁽¹⁾, facilement soluble dans l'eau, nous nous sommes demandé, tout d'abord, s'il ne s'agissait pas d'un autre corps. Mais nous avons constaté qu'il a la même solubilité que le pyrogallolcarbonate préparé, d'après BÜCHNER ⁽²⁾, en neutralisant l'acide pyrogallolcarbonique par l'hydroxyde de potassium, en solution alcoolique. Mais, en réalité, cette solubilité est relativement faible ; elle n'est que de $2,86\ \text{gr.}$ dans $100\ \text{cm}^3$ d'eau, à 15° . L'analyse a, en outre, montré que ces deux produits contiennent aussi la même quantité de potassium. Il s'agit donc bien d'une seule et même substance. D'après sa teneur en potassium ($16\ \%$), il doit avoir la formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{COOK}$, $2\text{H}_2\text{O}$. Cette formule a été confirmée par des déterminations de l'eau de cristallisation. Ces résultats ne concordent pas avec ceux de SENNHOFER et BRUNNER d'après lesquels il n'y aurait dans ce sel qu'une molécule d'eau de cristallisation.

En raison de cette faible solubilité, il est impossible de préparer, à la température ordinaire, des solutions de pyrogallolcarbonate ayant une concentration suffisante pour les mesures de la vitesse de décomposition de ce sel. Pour obtenir ces solutions (qui contenaient aussi parfois du pyrogallol), nous avons procédé de la manière suivante.

Une quantité pesée d'acide pyrogallolcarbonique (et éventuellement de pyrogallol) était introduite dans un flacon à sceller, puis on ajoutait exactement 30 ou $40\ \text{cm}^3$ d'une solution de bicarbonate de titre connu. L'action de l'acide sur le bicarbonate produit un dégagement de gaz carbonique qui chasse l'air du tube. Celui-ci était ensuite scellé et placé dans un thermostat.

Pour calculer exactement les concentrations de chacune des substances contenues dans la solution, il est nécessaire de connaître l'augmentation de

⁽¹⁾ *Monatshefte*, **1**, 468 (1881).

⁽²⁾ *Liebig's Ann.*, **53**, 75 (1845).

volume due à la dissolution de l'acide pyrogallolcarbonique et à celle du pyrogallol. Pour déterminer cette grandeur, nous avons utilisé un flacon muni d'un tube gradué. Après l'étalonnage de l'instrument, nous y avons introduit un poids connu d'acide pyrogallolcarbonique ou de pyrogallol, puis un volume déterminé d'une solution de bicarbonate.

Le volume total de la solution, après dissolution de la matière solide, était donné par la position du ménisque dans le tube gradué. Il est facile d'en déduire l'accroissement du volume. Cet accroissement est proportionnel à la quantité de matière dissoute. Pour un gramme d'acide, il est égal à $0,54 \text{ cm}^3$ et à $0,59 \text{ cm}^3$ pour un gramme de pyrogallol. Connaissant ces coefficients, on peut calculer exactement les concentrations des différents corps contenus dans une solution préparée comme il a été dit.

Dosage du bicarbonate et du pyrogallolcarbonate de potassium. — Dans les expériences de WIDMER, la marche de la réaction était déterminée par des titrages du bicarbonate par l'acide chlorhydrique, avec le méthylorange comme indicateur.

Avant d'appliquer cette méthode, il nous a paru utile d'en contrôler les résultats. A cet effet, un poids connu d'acide pyrogallolcarbonique a été dissous dans un volume donné d'une solution de bicarbonate de concentration connue et le bicarbonate en excès a été dosé selon la méthode de WIDMER. Les résultats sont donnés dans le tableau 12.

TABLEAU 12

Acide pyrogallolcarbonique		Nombre de cm^3 de $\text{ClH } n/2$ nécessaire pour neutraliser		
		tout le CO_3KH mis dans la sol.	l'excès de CO_3KH	
Poids en gr.	Nombre de millimol.		calculé	observé
1,070	6,30	45,00	32,41	32,44
0,681	4,01	18,86	10,85	10,82
0,274	1,62	19,88	16,65	16,67
0,242	1,43	18,86	16,01	16,00

On voit que les titrages donnent des résultats très satisfaisants.

La netteté du virage du méthylorange est diminuée par la présence, dans la solution, du pyrogallolcarbonate. Ceci se conçoit, puisque l'acide pyrogallolcarbonique est un acide faible. Toutefois, quand la solution à titrer est peu colorée, on peut saisir le commencement du virage et ainsi faire des dosages exacts. La précision devient plus faible, lorsque la solution est colorée. Pour éviter qu'elle brunisse, par oxydation du pyrogallol, pendant le titrage, on procédait de la manière suivante. On introduisait dans un erlenmeyer une quantité d'acide connue, pas tout à fait suffisante pour décomposer tout le bicarbonate de la

prise d'essai. L'air était ainsi éliminé de l'erlenmeyer par le gaz carbonique dégagé, en outre, la solution perdait immédiatement sa faible alcalinité, favorable à l'oxydation du pyrogallol. On ajoutait ensuite le méthylorange, puis on laissait couler l'acide chlorhydrique jusqu'au virage.

Malgré ces précautions, les solutions à titrer se colorant toujours un peu dans le thermostat, les titrages n'avaient pas la précision qu'on pourrait attendre d'après les résultats consignés dans le tableau 12. Dans les cas défavorables, l'erreur pouvait atteindre 0,1 cm³ d'acide chlorhydrique 0,5*n*, mais ordinairement, elle était plus faible. Nous avons cherché si d'autres indicateurs qui virent pour un pH un peu plus élevé ou un peu plus faible que le méthylorange donneraient de meilleurs résultats. Les essais faits avec le bleu de phénol et le rouge de méthyle n'ont pas été favorables.

Nous avons alors pensé que, peut-être, une méthode gravimétrique permettrait d'atteindre une plus grande précision.

Celle que nous avons appliquée est basée sur le fait que l'acide pyrogallolcarbonique est très peu soluble dans l'eau. On opère de la manière suivante.

A une prise d'essai de 10 cm³, on ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique 2 *n*. L'acide pyrogallolcarbonique se précipite immédiatement. On filtre dans un creuset à fond poreux, on lave deux fois avec 5 cm³ d'eau, avec lesquels on a rincé l'erlenmeyer dans lequel la précipitation de l'acide pyrogallolcarbonique a été faite. Le précipité est ensuite séché, pendant un quart d'heure, dans une étuve à 130°-140°, puis pesé.

L'acide pyrogallolcarbonique n'étant pas tout à fait insoluble dans l'eau, il était nécessaire de déterminer la quantité de cet acide qui reste en solution, dans les conditions où les dosages se font. A cet effet, un poids exactement connu d'acide pyrogallolcarbonique a été dissous dans 10 cm³ d'une solution de bicarbonate de potassium *m*/1, puis 10 cm³ d'acide chlorhydrique 2 *n* ont été ajoutés et l'acide pyrogallolcarbonique a été filtré, lavé et séché comme il vient d'être dit et enfin pesé. Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau 13.

TABLEAU 13

Poids de l'acide pyrogallolcarbonique employé	Poids de l'acide récupéré	Différences
0,282	0,234	0,048
0,315	0,267	0,048
0,282	0,236	0,046
0,342	0,292	0,050

La quantité d'acide restée en solution est égale à 0,048 gr. L'erreur ne dépasse pas + 0,002 gr. Les mêmes résultats ont été obtenus lorsque l'expérience était faite en présence de 0,30 gr de pyrogallol, ainsi qu'avec une solution de bicarbonate à 0,75 *m*.

Bien qu'elle n'intervienne pas dans nos calculs, la solubilité de l'acide pyrogallolcarbonique a été déterminée, 100 cm³ d'eau, à 15°, dissolvent 0,223 gr. d'acide pyrogallolcarbonique.

En fait, les dosages effectués par la méthode gravimétrique, ne sont pas plus précis que les dosages volumétriques. Si on répète plusieurs fois le même dosage, les nombres obtenus gravimétriquement ne concordent pas mieux que ceux obtenus volumétriquement. Mais, comme nous le verrons dans la suite, la comparaison des résultats fournis par les deux méthodes a conduit à des constatations intéressantes pour le mécanisme de la réaction et, dans presque toutes nos expériences, les dosages ont été faits par les deux méthodes.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Equilibre et mécanisme de la réaction — La plupart des mesures relatives à l'équilibre entre le pyrogallol, le bicarbonate et le pyrogallolcarbonate de potassium ont été faites à 80°. Quelques mesures ont été effectuées à 60° et à 98°,7 (température d'ébullition de l'eau sous une pression de 725 mm.). On a

TABLEAU 14

Conc. initiales			Conc. finales			PyroCOOK gravim.	K	K'	
CO ₂ KH	Pyrogallol	PyroCOOK	CO ₂ KH	Pyrogallol	PyroCOOK				
Température : 60°									
0,807	0,513	0	0,652	0,358	0,155	—	—	1,50	
1,110	0,538	0	0,904	0,332	0,206	0,193	1,55	1,46	
							Moy	1,48	
Température : 80°									
0,594	1,116	0	0,381	0,903	0,213	0,189	1,82	1,62	
0,594	1,116	0	0,386	0,908	0,208	0,189	1,85	1,68	
0,760	0,740	0	0,571	0,551	0,189	—	—	1,66	
0,980	0,409	0	0,835	0,264	0,145	0,197	1,89	1,52	
0,980	0,409	0	0,840	0,269	0,140	0,120	1,88	1,60	
0,980	0,409	0	0,843	0,272	0,137	0,116	1,97	1,67	
0,991	0,541	0	0,816	0,366	0,175	0,157	2,03	1,64	
1,045	0,530	0,063	0,899	0,384	0,209	0,191	1,99	1,64	
1,077	0,526	0	0,890	0,342	0,187	0,165	1,96	1,63	
1,089	0,487	0	0,910	0,309	0,178	0,152	1,85	1,58	
1,116	0,512	0	0,938	0,331	0,181	0,161	1,93	1,71	
1,188	0,522	0	0,993	0,327	0,195	0,165	1,97	1,66	
0,538	0,346	0	0,732	0,422	0,156	0,145	1,87	1,66	
0,540	0,362	0	0,612	0,434	0,146	0,146	1,88	1,66	
0,533	0,352	0	0,613	0,432	0,157	0,136	1,95	1,68	
							Moy	1,92	1,64
Température : 98°7									
0,940	0,565	0	0,790	0,415	0,150	0,123	2,67	2,18	
1,065	0,486	0	0,925	0,346	0,140	0,113	2,83	2,29	
							Moy	2,75	2,24

eu soin de poursuivre chaque fois les mesures jusqu'à ce que l'équilibre soit sûrement établi. Le temps nécessaire était d'une dizaine de jours à 60° (voir tableau 7), 15 heures environ à 80° et de 5-6 heures à 98°, 7.

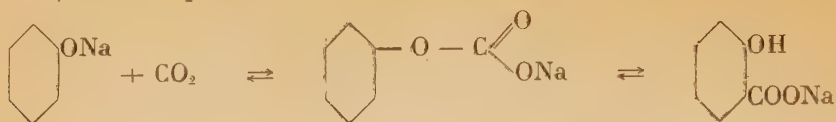
Les concentrations initiales du bicarbonate, du pyrogallol et, éventuellement, du pyrogallolcarbonate étant connues, il est facile de calculer les concentrations de ces substances dans l'état d'équilibre, quand on a mesuré celle du bicarbonate et si on suppose que la réaction ne donne naissance à aucun autre corps. C'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres qui figurent dans les colonnes 3, 4 et 5 du tableau 14.

Dans ce tableau où sont rassemblés tous nos résultats concernant l'équilibre, on voit que les concentrations du pyrogallolcarbonate mesurées directement par gravimétrie sont inférieures aux valeurs déduites des dosages volumétriques du bicarbonate. Il faut donc admettre qu'à côté du pyrogallolcarbonate, un autre sel prend naissance dans la réaction. Comme il ne s'agit pas du gallate qui, d'après les expériences de WIDMER, ne se forme qu'en quantité négligeable, l'hypothèse la plus vraisemblable est qu'il s'agit d'un corps intermédiaire qui se forme dans l'action du bicarbonate sur le pyrogallol et se transforme ensuite en pyrogallolcarbonate. En vue de vérifier cette hypothèse, les expériences suivantes ont été faites. On a préparé une solution de bicarbonate, de pyrogallol et de pyrogallolcarbonate dont les concentrations étaient telles qu'à 80°, du pyrogallolcarbonate devait se décomposer pour que l'équilibre s'établisse. Dans ces conditions, le produit secondaire, s'il s'agit vraiment d'un sel intermédiaire, devrait, au commencement de l'expérience, se former à la fois par transposition du pyrogallolcarbonate et par action du bicarbonate sur le pyrogallol. Sa concentration devait donc croître assez rapidement, tandis que l'accroissement de celle du bicarbonate ne devait, au contraire, se manifester qu'après un certain temps. C'est ce qui a effectivement été observé dans deux séries d'expériences faites dans les mêmes conditions, ainsi qu'on le voit dans le tableau 15.

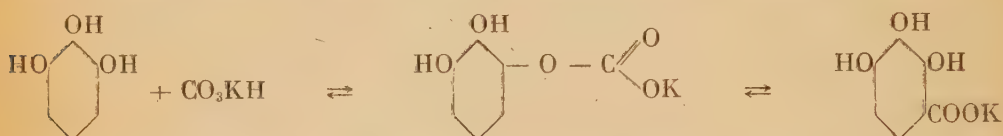
TABLEAU 15

Temps (min.)	Conc. déduites des dosages volumétriques			Différences	PyroCOOK gravim.	% sel interm.
	CO ₂ KH	Pyrogallol	PyroCOOK			
0	0,530	0,022	0,207		0,206	—
135	0,532	0,024	0,205	0,002	0,180	11,7
290	0,552	0,044	0,185	0,020	—	—
0	0,540	0,026	0,192		0,191	—
135	0,542	0,028	0,190	0,002	0,171	10,0
270	0,565	0,051	0,167	0,023	0,154	8,4

On sait que dans la synthèse du salicylate de sodium, par action du dioxyde de carbone sur le phénolate, il y a formation intermédiaire du phénylcarbonate de sodium, selon l'équation :



La formation d'un sel intermédiaire dans la synthèse du pyrogallolcarbonate est donc vraisemblable. La réaction serait représentée par le schéma suivant :



Ce processus explique que le produit essentiel de la réaction soit, non le gallate, mais le pyrogallolcarbonate dans lequel le groupe COOK se trouve en position ortho par rapport à un groupe OH.

Les chiffres donnés dans la colonne 6 du tableau 14 n'expriment donc pas la concentration du pyrogallolcarbonate, mais la somme de cette concentration et de celle du sel intermédiaire. Pour calculer la constante :

$$K = \frac{[\text{pyrogallol}][\text{CO}_3\text{KH}]}{[\text{pyrogallolcarbonate}]},$$

nous devons prendre les concentrations du bicarbonate et du pyrogallol dans les colonnes 3 et 5 et celle du pyrogallolcarbonate dans la colonne 7. C'est ainsi qu'ont été obtenues les valeurs de K inscrites dans la colonne 8 du tableau 14.

WIDMER, à qui la formation du sel intermédiaire a échappé, a calculé une constante d'équilibre en prenant comme concentration du pyrogallolcarbonate la valeur déduite des dosages volumétriques, les seuls qu'il ait effectués. Il a donc ainsi obtenu, en réalité, la valeur de :

$$K' = \frac{[\text{pyrogallol}][\text{CO}_3\text{KH}]}{[\text{pyrogallolcarb.}] + [\text{sel int.}]}$$

En fait, cette grandeur est aussi une constante, puisque, quand l'équilibre est atteint, la concentration du composé intermédiaire est proportionnelle à celle du pyrogallolcarbonate. Les valeurs de K' qui figurent dans la colonne 9 du tableau ont été calculées de cette manière.

Si on compare nos résultats à ceux de WIDMER, on constate, tout d'abord, que la valeur moyenne (2,24) que nous avons trouvée pour K' à 98°7 est un peu supérieure au nombre (2,09) obtenu par WIDMER à 95°. La concordance est satisfaisante puisque, d'après nos mesures, K' croît de 1,64 à 2,24 quand la température passe de 80° à 98° 7. Mais à 80°, nos résultats ne concordent plus du tout avec ceux de WIDMER. Contrairement à ce qu'il a cru constater, l'équi-

libre peut, à cette température, être atteint dans les deux sens. En outre, la constante K' , donnée par nos mesures, est beaucoup plus faible que la valeur (2,60) qu'il a trouvée. Une telle discordance ne peut être imputée à des erreurs de titrages et la seule explication que nous en puissions donner est que WIDMER, pas plus dans la synthèse du pyrogallolcarbonate que dans sa décomposition, n'a atteint, à 80°, le véritable équilibre.

Cette explication semble au premier abord invraisemblable, car ses expériences ont eu à peu près la même durée que les nôtres. Cependant, les données de WIDMER relatives à la vitesse de la réaction ne donnent pas l'impression qu'il ait réellement atteint l'équilibre. D'autre part, certaines de ses observations semblent justifier notre hypothèse. Dans deux expériences qu'il a faites, en partant d'une solution de pyrogallol et de bicarbonate contenant une petite quantité de pyrogallolcarbonate, il a obtenu des valeurs de K' égales à 2,23 et 1,88. Si la constante d'équilibre était vraiment égale à 2,60, la réaction se serait, ici, continuée au-delà de l'état d'équilibre. WIDMER ne semble pas considérer cela comme impossible. Pour nous, une telle supposition est absolument exclue et ces résultats indiquent nettement que, dans ses expériences à 80°, WIDMER n'a pas atteint l'état d'équilibre.

Les concentrations du sel intermédiaire peuvent s'obtenir en faisant la différence des concentrations du pyrogallolcarbonate déduites des dosages volumétriques (colonne 6) ou mesurées gravimétriquement (colonne 7). Les valeurs obtenues étant faibles, elles se trouvent entachées d'erreurs relativement élevées. Il est par conséquent impossible de vérifier très exactement si, quand l'équilibre est atteint, la concentration du sel intermédiaire est dans un rapport constant avec celle du pyrogallolcarbonate, ainsi que l'exige la loi d'action de masse. Contentons-nous de remarquer que ce rapport croît avec la température. Il est de 0,22 à 98°, de 0,15 à 80° et de 0,07 à 60°.

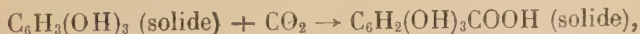
Remarquons enfin que, contrairement aux résultats de WIDMER, les constantes K et K' vont en croissant avec la température. On peut en conclure que la réaction :



dégage de la chaleur. Si on fait abstraction de la valeur de K à 60°, pour laquelle nous n'avons qu'une détermination et si on considère seulement les valeurs 1,93 et 2,75 relatives aux températures 80° et 98°, on trouve, en appliquant la formule :

$$Q = \frac{R}{0,4343} \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{K_2}{K_1},$$

que cet effet thermique Q est égal à 5.000 cal. gr. D'après les mesures les plus sûres (*Tables internationales*, t. V, p. 165 et 167), les chaleurs de combustion du pyrogallol et de l'acide pyrogallolcarbonique sont égales respectivement à 639 et 633,4 cal. kg. On peut en conclure que la réaction :

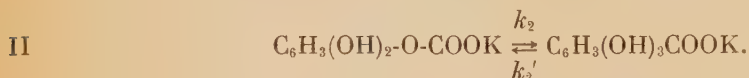


a un effet thermique positif égal à environ 5.600 cal.-gr., soit à une valeur voisine de celle que nous trouvons pour la formation du pyrogallolcarbonate.

Vitesse de la réaction. — Puisqu'il y a formation d'un sel intermédiaire dans la synthèse comme dans la décomposition du pyrogallolcarbonate, on ne peut s'attendre à ce que la vitesse de la réaction soit exprimée exactement par la relation :

$$(3) \quad v = k[C_6H_3(OH)_3][CO_3KH] - K[C_6H_2(OH)_3COOK] = k\Delta.$$

La réaction est représentée par l'ensemble de deux équations :



Si $a - x$, $b - x$, $c - y$ et $x - y$ représentent respectivement les concentrations du pyrogallol, du bicarbonate, du pyrogallolcarbonate et du sel intermédiaire, on pourrait s'attendre à ce que la vitesse v de disparition du bicarbonate (donnée par les dosages volumétriques) et la vitesse v' de formation du pyrogallolcarbonate (déterminée directement par gravimétrie), soient données par les égalités :

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x)(b - x) - k_1'(x - y) \text{ et } v' = \frac{dy}{dt} = k_2(x - y) - k_2'(c - y).$$

L'intégration de ces égalités présenterait des difficultés et ne serait, d'ailleurs, pas d'une grande utilité, car, comme nous le verrons, ces formules ne sont pas les expressions exactes des vitesses des réactions envisagées. Nous avons donc, comme WIDMER, simplement basé nos calculs sur la relation (3), quoiqu'on ne puisse s'attendre, d'après ce qui précède, à ce que les valeurs des coefficients k ainsi trouvées, restent constantes pendant toute la durée de la réaction. Nos résultats se trouvent réunis dans les tableaux 16 et 17. Précisons que les chiffres contenus dans la première colonne expriment les nombres de centimètres cubes d'acide chlorhydrique 0,5 n employés pour titrer 10 cm³ de la solution. C'est à partir de ces nombres et des concentrations initiales du pyrogallol et de l'acide pyrogallolcarbonique qu'ont été calculées les concentrations données dans les colonnes 3, 4 et 5. Les vitesses v (colonne 8), ont été obtenues en divisant la diminution de concentration du bicarbonate qui s'est produite pendant un certain intervalle de temps, par la durée de cet intervalle. Les valeurs de Δ (colonne 9) ont été calculées (d'après la relation 3), en prenant comme concentrations du bicarbonate, du pyrogallol et du pyrogallolcarbonate les valeurs moyennes de ces concentrations pendant l'intervalle de temps considéré. Dans ces calculs, on a pris comme valeur de K , le nombre 1,64. Enfin, les valeurs de k (colonne 10), ont été obtenues en divisant v par Δ (formule 3).

TABLEAU 16

Synthèse du pyrogallolcarbonate

Temps (min.)	cm ³ ClH 0,5n	Conc. CO ₂ KH	Conc. Pyrogallol	Conc. PyroCOOK	Conc. PyroCOOK gravim.	% sel interm.	c. 10 ⁶	Δ. 10 ³	k. 10 ⁴
0	20,90	1,045	0,476	0	—	—			
140	20,00	1,000	0,431	0,045	—	—	321	428	7,5
280	19,30	0,965	0,396	0,080	—	—	250	303	8,2
0	19,82	0,991	0,541	0	0	—			
160	18,67	0,933	0,483	0,058	0,050	14	320	445	7,2
380	17,51	0,875	0,425	0,116	0,095	21	322	271	11,9
540	16,93	0,846	0,396	0,145	0,114	18	161	140	11,5
720	16,54	0,827	0,377	0,164	0,130	26			
1320	16,32	0,816	0,366	0,175	0,153	14			
1360	16,32	0,816	0,366	0,175	0,156	12			
0	21,54	1,077	0,529	0	0	—			
180	20,30	1,015	0,467	0,062	0,055	13	344	471	7,3
360	19,30	0,965	0,417	0,112	0,099	13	278	290	9,6
600	18,48	0,924	0,376	0,153	0,122	25	166	158	10,5
1540	17,80	0,890	0,342	0,187	0,165	13			
1840	17,80	0,890	0,342	0,187	0,165	13			
0	17,21	0,860	0,529	0	0	—			
180	16,21	0,810	0,479	0,050	0,040	25	278	381	7,3
340	15,44	0,771	0,445	0,089	0,053	(66)	240	245	9,8
600	14,75	0,736	0,405	0,124	0,108	14	133	143	9,3
1320	14,21	0,715	0,379	0,150	0,134	12			
1500	14,21	0,715	0,379	0,150	0,133	13			
0	21,78	1,089	0,487	0	0	—			
180	20,49	1,024	0,422	0,065	0,050	18	369	429	8,4
360	19,50	0,973	0,371	0,114	0,088	30	273	250	10,8
570	18,86	0,941	0,339	0,146	0,122	21	152	126	12,0
1020	18,41	0,920	0,319	0,169	0,151	11			
1560	18,22	0,910	0,309	0,178	0,156	14			
0	22,37	1,119	0,512	0	0	—			
180	21,04	1,052	0,445	0,067	0,052	29	369	465	8,0
425	19,70	0,985	0,378	0,134	0,090	(60)	273	254	10,8
1310	18,76	0,938	0,331	0,181	0,160	13			
1560	18,76	0,938	0,331	0,181	0,160	13			
0	11,88	0,594	1,134	0	0	—			
180	10,59	0,529	1,069	0,065	0,058	12	359	563	6,4
360	9,40	0,470	1,010	0,124	0,112	11	331	364	9,2
640	8,41	0,420	0,960	0,174	0,158	10	177	193	9,2
1500	7,62	0,381	0,921	0,313	0,190	12			
1600	7,72	0,386	0,926	0,208	0,190	9			
0	20,89	1,045	0,530	0,063	0,063	—			
180	19,80	0,990	0,476	0,118	0,113	4	305	364	8,3
630	18,51	0,926	0,411	0,182	0,172	6	142	184	7,9
1400	18,21	0,911	0,396	0,197	0,187	5			
1420	18,11	0,906	0,391	0,202	0,191	6			
1500	17,97	0,899	0,384	0,209	0,191	9			

TABLEAU 17
Décomposition du pyrogallolcarbonate

Temps (min.)	cm ³ ClH 0,5 <i>n</i>	Conc. CO ² KH	Conc. Pyrogallol	Conc. PyroCOOK	Conc. PyroCOOK gravim.	% sel interm.	$\nu \cdot 10^6$	$\Delta \cdot 10^3$	$k \cdot 10^4$
0	10,07	0,501	0	0,228	0,228	—	80	350	2,3
270	10,50	0,523	0,022	0,206	0,188	10	137	286	4,7
540	11,24	0,560	0,059	0,169	0,147	15	126	216	5,9
735	11,73	0,585	0,084	0,144	0,123	17	107	144	7,4
1100	12,50	0,623	0,122	0,105	0,090	17			
0	10,07	0,501	0	0,228	0,228	—	62	351	1,7
340	10,49	0,522	0,021	0,207	0,164	26	136	281	5,0
670	11,39	0,567	0,066	0,162	0,140	16	108	152	7,1
1290	12,72	0,634	0,133	0,095	0,081	17			
0	10,07	0,503	0	0,228	0,228	—	96	345	2,8
270	10,59	0,529	0,026	0,202	0,188	11	120	282	4,3
540	11,24	0,562	0,059	0,169	—	—	102	221	4,5
735	11,65	0,582	0,079	0,149	0,124	17	93	134	7,0
1320	12,72	0,637	0,134	0,094	—	—			

On voit que le coefficient k ne reste pas constant pendant toute la durée de la réaction, mais va en croissant. La variation est particulièrement forte dans la décomposition du pyrogallolcarbonate où nous voyons, dans chacune de nos expériences, k s'élever régulièrement de 2,5 environ jusqu'à une valeur voisine de 7 qui, d'ailleurs, ne représente pas une limite. La variation est moins marquée dans la synthèse. Ici, k croit au début, puis semble rester à peu près constant quand il a atteint des valeurs dont la moyenne est voisine de 10, mais qui diffèrent sensiblement d'une expérience à l'autre. Il est possible que ces différences soient imputables, sinon entièrement, au moins pour une large part, aux erreurs de mesures. On voit, en effet, que les variations des concentrations qui entrent dans les calculs de la vitesse ν sont, en général, très faibles, surtout quand on se rapproche de l'équilibre. Il en résulte que les erreurs de titrage qui, nous l'avons vu, peuvent atteindre 0,1 cm³ d'acide 0,5 *n*, prennent une importance très grande, tout spécialement quand on se trouve près de l'équilibre et que, finalement, les calculs de la vitesse n'auraient plus de sens.

On pourrait penser, au premier abord, que les variations du coefficient k sont imputables à la formation du sel intermédiaire. En fait, l'existence de ce sel, intervenant dans la marche de la réaction suivant les équations I et II peut bien avoir pour conséquence un accroissement de k pendant le cours de la

réaction. Toutefois, si on examine les choses de près et si, en particulier, on considère que le sel intermédiaire n'existe jamais qu'en proportion relativement faible, on doit reconnaître qu'il est impossible d'expliquer ainsi des variations de k aussi grandes que celles qu'on observe, spécialement dans la décomposition du pyrogallolcarbonate et que d'autres causes doivent intervenir. Il est à remarquer qu'au début de la réaction, ce n'est pas seulement le coefficient k qui va en croissant, mais la vitesse elle-même (fig. 2). Cela éveille naturellement

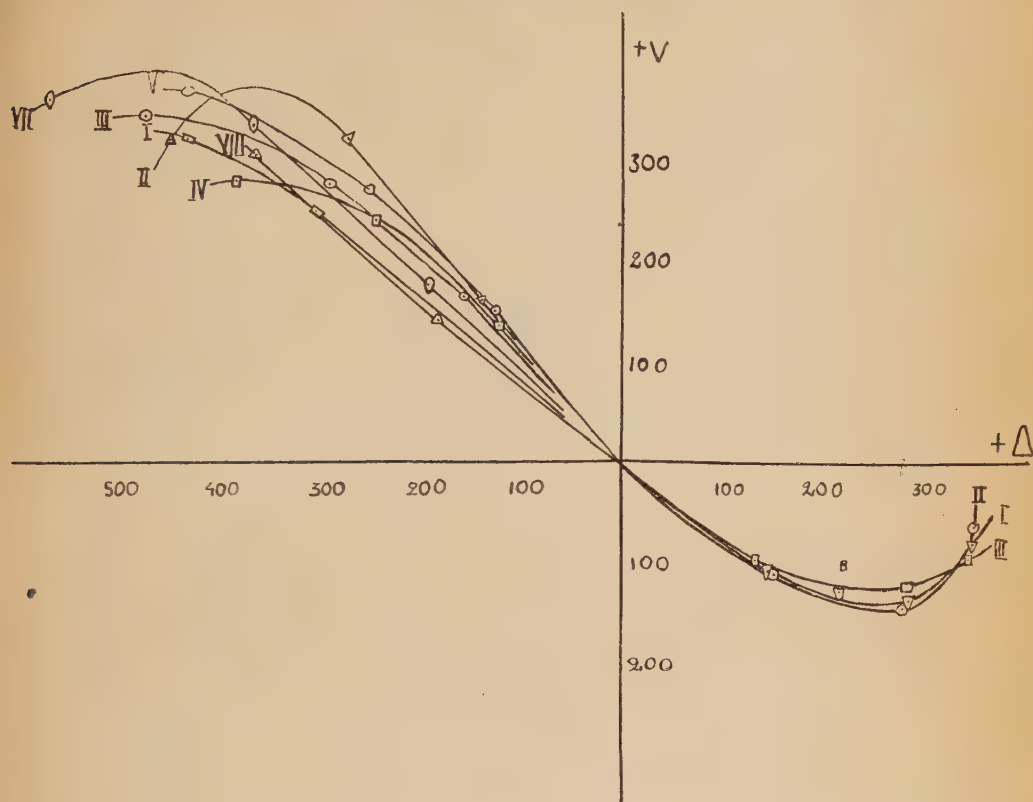


Fig. 2.

l'idée que dans la réaction, il y a formation d'un catalyseur dont la concentration croît jusqu'à une certaine limite, assez rapidement atteinte dans la synthèse du pyrogallolcarbonate, mais plus lentement dans sa décomposition.

Quoiqu'il en soit à ce sujet, les variations que subit k dans le cours de la réaction n'ont pour nous qu'un intérêt secondaire. Comme nous venons de le dire, elles peuvent être dues à des actions catalytiques et on sait, d'autre part, que la marche d'une réaction dépend de son mécanisme et que fréquemment la vitesse ne dépend pas des concentrations des corps réagissant entre eux, comme on pourrait s'y attendre d'après l'équation chimique.

La question essentielle que nous avons à résoudre est de savoir si réellement, comme WIDMER l'a prétendu, le coefficient k prend des valeurs différentes dans le voisinage de l'équilibre, selon qu'on s'en rapproche dans un sens ou dans l'autre. Or, à cet égard aussi, nos résultats contredisent ceux de WIDMER. Ainsi que nous l'avons dit, il est impossible de mesurer la vitesse de la réaction dans le voisinage immédiat de l'équilibre, ce qui est regrettable, surtout en ce qui concerne la décomposition du pyrogallolcarbonate dans laquelle k varie pendant toute la durée des mesures. Toutefois, nos mesures permettent de tracer la courbe des variations de v en fonction de Δ . Comme on le voit dans la figure 2, les courbes qui correspondent aux différentes séries de mesures ne sont pas très concordantes, mais elles ne laissent apercevoir aucun indice d'un changement brusque de direction au point qui correspond à l'état d'équilibre. Il n'y a donc rien dans la marche de la réaction qui permette de mettre en doute les principes fondamentaux de la cinétique chimique.

Résumé. — La cinétique de la synthèse et de la décomposition du pyrogallolcarbonate de potassium, en solution aqueuse, ainsi que l'équilibre qui s'établit dans ces réactions, ont été étudiés.

Les résultats obtenus diffèrent à maints égards de ceux de WIDMER.

Dans la synthèse, comme dans la décomposition, il y a formation d'un sel intermédiaire, probablement $C_6H_3(OH)_2-O-COOK$.

La constante d'équilibre :

$$K = \frac{(\text{pyrogallol})(CO_3KH)}{(\text{pyrogallolcarbonate})},$$

calculée comme l'a fait WIDMER, sans tenir compte de la formation du sel intermédiaire, croît avec la température. Les valeurs obtenues sont 1,48 à 60°, 1,65 à 80° et 2,24 à 98° 7.

Les valeurs de K , calculées plus exactement en tenant compte du sel intermédiaire, sont un peu plus élevées : 1,55 à 60°, 1,93 à 80° et 2,75 à 98° 7.

Le coefficient k de la formule :

$$V = k[C_6H_3(OH)_3][CO_3KH] - K[C_6H_2(OH)_3COOK] = k\Delta,$$

va en croissant pendant la réaction, surtout dans la décomposition du pyrogallolcarbonate, ce qui est dû vraisemblablement à un catalyseur qui se forme dans la réaction, mais la courbe qui exprime les variations de v en fonction de Δ ne présente pas un changement de direction au point qui correspond à l'état d'équilibre.

La réaction ne présente pas l'anomalie constatée par WIDMER.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Trois réactions qui, selon BAUR, mettent en défaut les principes fondamentaux de la cinétique chimique ont été étudiées.

Dans le cas de l'isomérisation des bromures d'isobutyle, la méthode d'analyse employée, conformément à l'idée déjà formulée par BRUNEL, ne donne pas la véritable composition des mélanges gazeux étudiés et ne permet pas de suivre la marche de la réaction.

Dans l'isomérisation réversible des deux hexachlorocyclopenténones les anomalies observées par KÜSTER sont imputables à une impureté agissant comme catalyseur et qui accompagne la cétone γ .

Enfin, dans la synthèse et la décomposition du pyrogallolcarbonate de potassium, l'anomalie signalée par WIDMER n'a pas été observée.

Ainsi, aucune des trois réactions ne s'affectue contrairement aux lois classiques de la cinétique chimique.

Imprimerie des PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE. Paris-Saint-Amand. — 13-5-1933.
